

Inventor's name: Yutaka ADEGAWA
Title: Insulating-film forming material and
insulating film using the same
Application No.: 10/805,204
Filed: March 22, 2004
Group Art Unit: 1752
SUGHRUE Reference No.: Q80610
SUGHRUE Telephone No.: 202-293-7060

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 1 2 2 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 1 2 2 6]

願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P044602

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/31

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 阿出川 豊

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105474

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 弘徳

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100108589

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 市川 利光

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

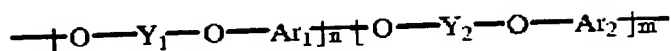
【書類名】 明細書

【発明の名称】 絶縁膜形成材料及びそれを用いた絶縁膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) の構造を有する樹脂 (A) を含有することを特徴とする絶縁膜形成用材料。

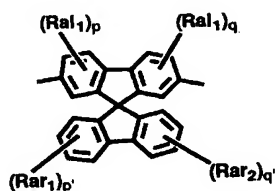
【化 1】



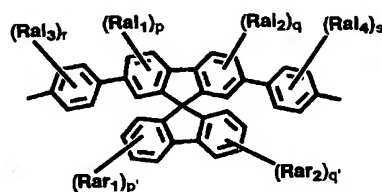
(I)

一般式 (I) 中、 Y_1 、 Y_2 、 Ar_1 、 Ar_2 は、同一でも異なってもよく、それぞれ、芳香環を含有する 2 価の有機基あるいは珪素原子を含む 2 価の有機基であって、 Y_1 、 Y_2 の少なくとも 1 つが以下の群から選ばれる。 m 、 n は繰り返し単位のモル百分率をあらわし、 $m=0 \sim 100$ 、 $m+n=100$ である。

【化 2】

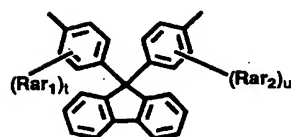


(Y-1)

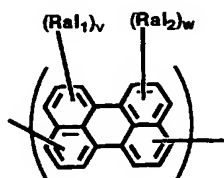


(Y-2)

【化 3】



(Y-3)



(Y-4)

(Y-4)

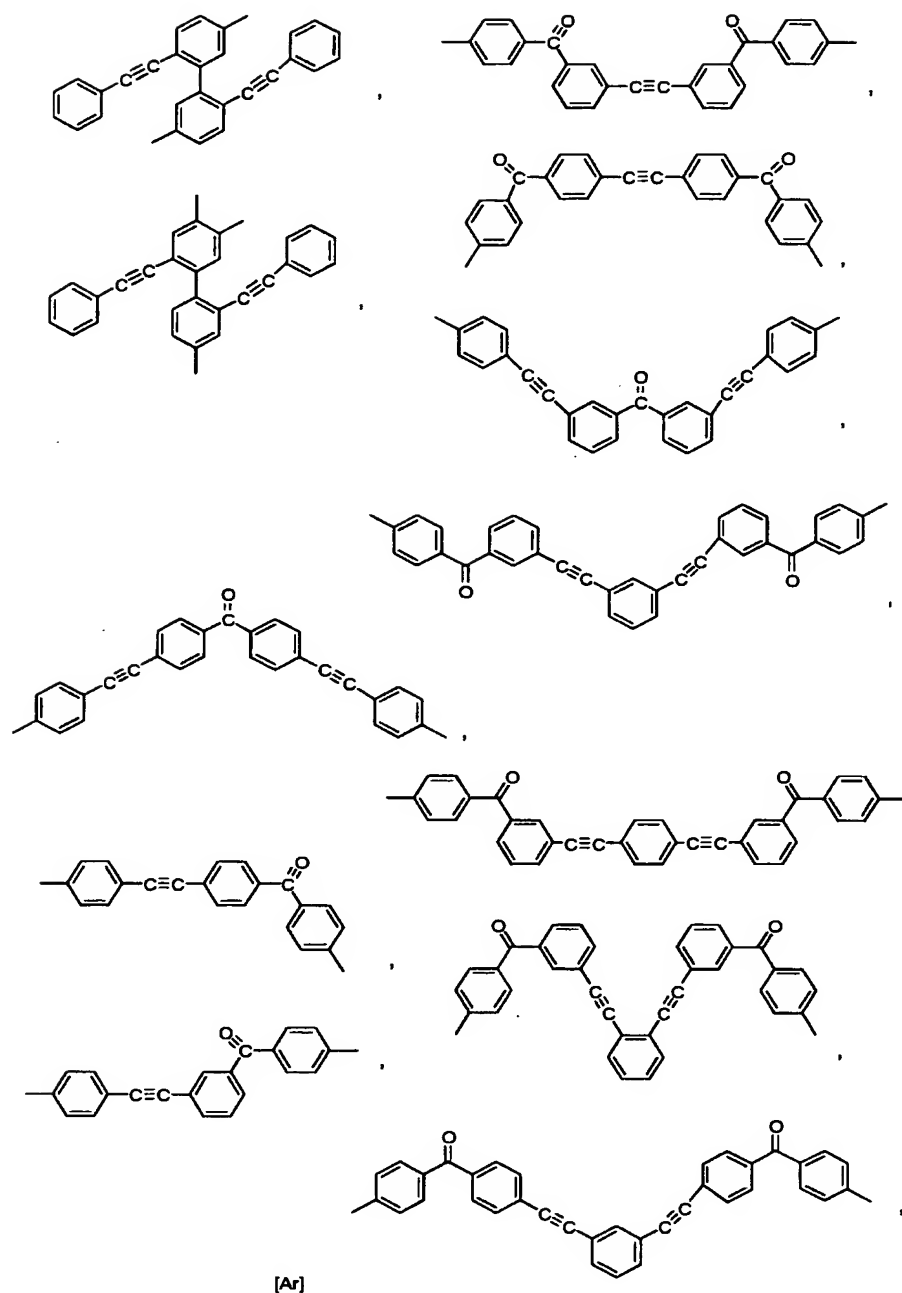
式 (Y-1)、(Y-2) 中、 $Ra1_1 \sim Ra1_4$ は、芳香環を含まない 1 価の炭化水素基を表し、 $Rar_1 \sim Rar_2$ は芳香環を含む 1 価の炭化水素基を表す。 $Ra1_1 \sim Ra1_4$ 、 $Rar_1 \sim Rar_2$ は、互いに結合して環を形成してもよい。 p 、 q 、 r 、 s 、 p' 、 q' は 0～3 の整数を表す。

(Y-3)、(Y-4) 中、 $Ra1_1 \sim Ra1_2$ は、芳香環を含まない 1 価の炭化水素基を表し、 $Rar_1 \sim Rar_2$ は芳香環を含む 1 価の炭化水素基を表す。 $Ra1_1 \sim Ra1_2$ 、 $Rar_1 \sim Rar_2$ は互いに結合して環を形成してもよい。 t 、 u は 1～4 の整数を表し、 v 、 w は 0～4 の整数を表す。

【請求項 2】一般式 (I) において Y_1 、 Y_2 が (Y-1) 及び (Y-2) からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 1 記載の絶縁膜形成材料。

【請求項 3】一般式 (I) において、 Y_1 、 Y_2 が (Y-3) 及び (Y-4) からなる群から選ばれ、かつ Ar_1 、 Ar_2 が以下の群 $\{Ar\}$ から選ばれることを特徴とする請求項 1 記載の絶縁膜形成材料。

【化 4】



【請求項 4】請求項 1 乃至 3 記載の絶縁膜形成用材料を用いて得られる絶縁膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、絶縁膜形成用材料に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、適当な均一な厚さを有する塗膜が形成可能で、しかもクラックが生じ難く、誘電率特性などに優れた絶縁膜形成用材料に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ (SiO_2) 膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、配線遅延の問題を解決する目的で有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。

【0003】

しかし、無機材料の膜の中で最も低い誘電率を示すCVD- SiO_2 膜で、誘電率は約4程度である。また、低誘電率CVD膜として最近検討されているSiOF膜で、誘電率は約3.3～3.5であるが、この膜は吸湿性が高く、使用しているうちに誘電率が上昇するという問題がある。

【0004】

一方、2.5～3.0と低い値の誘電率を示す有機高分子膜では、ガラス転移温度が200～350℃と低く、熱膨張率も大きいことから、配線へのダメージが問題となっている。また、有機SOG膜では、多層配線パターン形成時ににおいてレジスト剥離などに用いられている酸素プラズマアッシングにより酸化を受け、クラックを生じるという欠点がある。また、有機SOGを含む有機系樹脂は、配線材料であるアルミニウム及びアルミニウムを主体とした合金や、銅及び銅を主体とした合金に対する密着性が低いため、配線脇にボイド（配線と絶縁材料との間にできる空隙）を生じ、そこへ水分が侵入して配線腐食を招く可能性があり、更にこの配線脇ボイドは多層配線を形成するためのビアホール開口時に位置ずれが生じた際に配線層間でのショートを招き、信頼性を低下させる問題がある。

【0 0 0 5】

かかる状況下、誘電率に優れた絶縁膜材料として、活性なフッ素基のようなメタルと反応する部位を持たない非ハロゲン化ポリアリーレンを含有する絶縁膜形成用塗布型組成物が知られている（特許文献1，特許文献2 参照）。しかしながら、Tgが3 0 0℃以下と低いため、タンゲステンのCVDのような4 5 0℃のプロセス適性を持たない。また、密着性を確保するため密着促進剤を必要とし、これがプロセスの煩雑さを招いている。また、特許文献3、特許文献4 には、共重合系非ハロゲン化ポリアリーレンエーテル及び末端をキャップした非ハロゲン化ポリアリーレンエーテルにより誘電率の低い絶縁膜を形成できることが記載されたことが記載されている。さらに、ビフェニル構造を有するビスフェノール等を原料とするポリアリーレンエーテルにより誘電率の低い絶縁膜を形成できることが記載された特許文献5 が知られている。

【0 0 0 6】

【特許文献1】

米国特許5 6 5 8 9 9 4 号

【特許文献2】

欧州特許7 5 5 9 5 7 A1号

【特許文献3】

米国特許6 1 2 4 4 2 1 号

【特許文献4】

米国特許6 3 0 3 7 3 3 B1号

【特許文献5】

特開2 0 0 3 - 4 2 2 8 4 号

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、より低誘電率でかつクラック耐性、耐熱性に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになっている。上記のようなポリアリーレンエーテル構造を含有する絶縁膜形成材料においてもさらなる誘電率特

性の向上が望まれていた。

従って本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用材料を得ることを目的としており、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、適当な均一な厚さを有する塗膜が形成可能な、しかも耐熱性に優れ、更に誘電率特性に優れた膜形成材料を提供することを目的とする。

【0008】

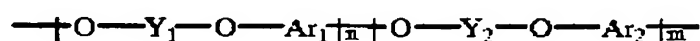
【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記の(1)～(4)の構成により達成されることが見出された。

(1) 下記一般式(I)の構造を有する樹脂(A)を含有することを特徴とする絶縁膜形成用材料。

【0009】

【化5】



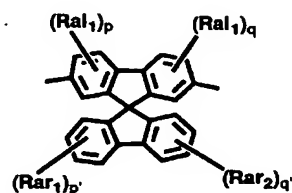
(I)

【0010】

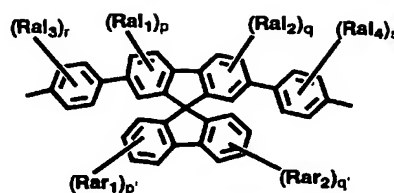
一般式(I)中、Y₁、Y₂、Ar₁、Ar₂は、同一でも異なってもよく、それぞれ、芳香環を含有する2価の有機基あるいは珪素原子を含む2価の有機基であって、Y₁、Y₂の少なくとも1つが以下の群から選ばれる。m、nは繰り返し単位のモル百分率をあらわし、m=0～100、m+n=100である。

【0011】

【化6】



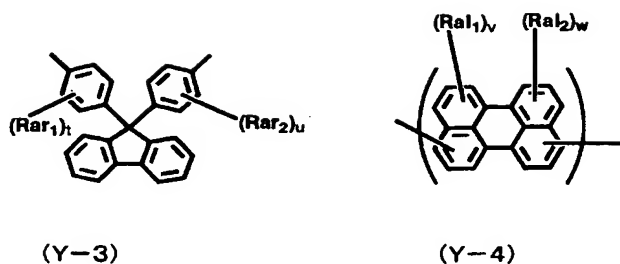
(Y-1)



(Y-2)

【0012】

【化7】



【0013】

式 (Y-1)、(Y-2) 中、 $Ra1_1 \sim Ra1_4$ は、芳香環を含まない 1 価の炭化水素基を表し、 $Rar_1 \sim Rar_2$ は芳香環を含む 1 価の炭化水素基を表す。 $Ra1_1 \sim Ra1_4$ 、 $Rar_1 \sim Rar_2$ は、互いに結合して環を形成してもよい。 p 、 q 、 r 、 s 、 p 、 q は 0～3 の整数を表す。

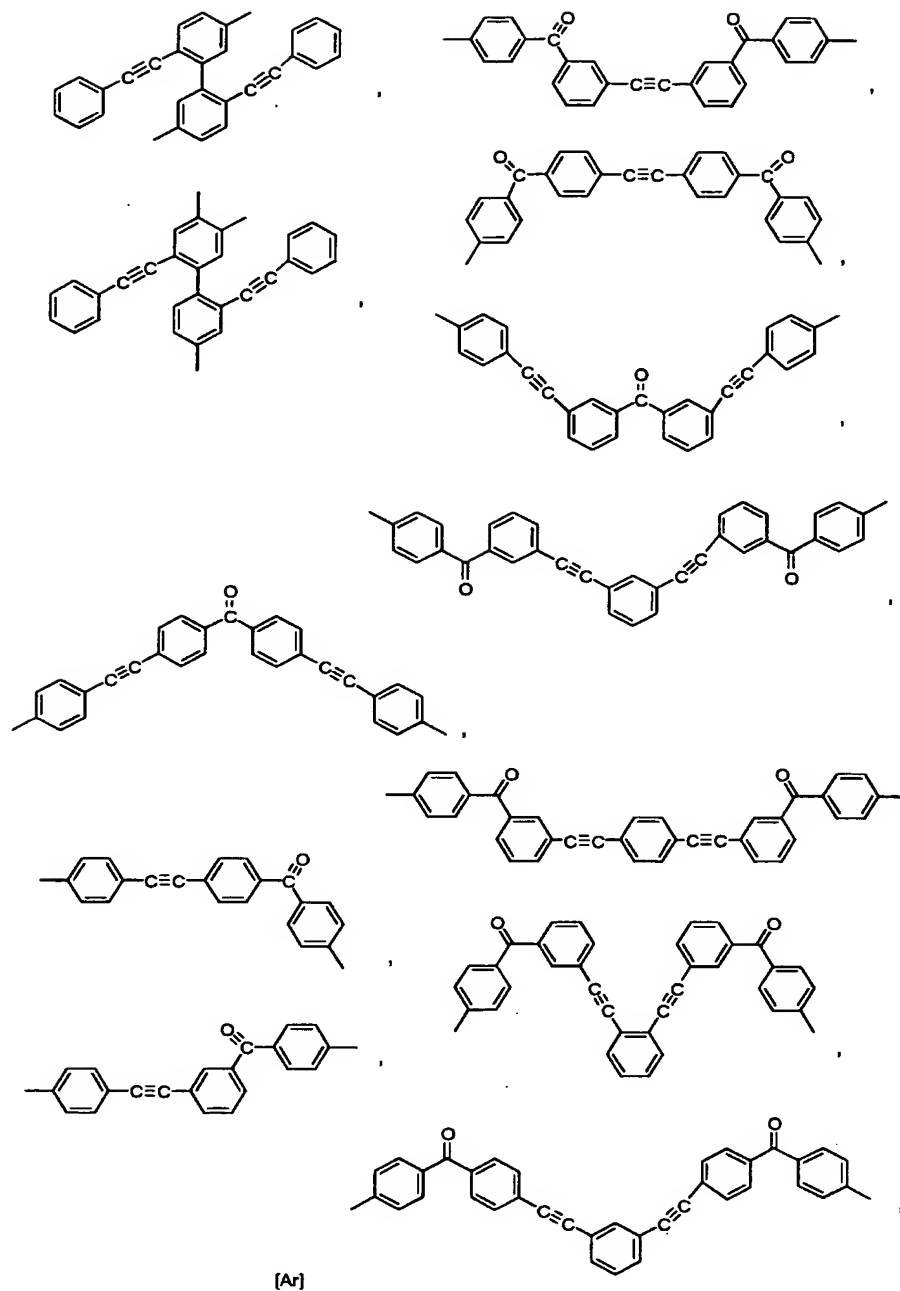
式 (Y-3)、(Y-4) 中、 $Ra1_1 \sim Ra1_2$ は、芳香環を含まない 1 価の炭化水素基を表し、 $Rar_1 \sim Rar_2$ は芳香環を含む 1 価の炭化水素基を表す。 $Ra1_1 \sim Ra1_2$ 、 $Rar_1 \sim Rar_2$ は互いに結合して環を形成してもよい。 t 、 u は 1～4 の整数を表し、 v 、 w は 0～4 の整数を表す。

(2) 一般式 (I) において Y_1 、 Y_2 が (Y-1) 及び (Y-2) からなる群から選ばれることを特徴とする前記 (1) 項に記載の絶縁膜形成材料。

(3) 一般式 (I) において、 Y_1 、 Y_2 が (Y-3) 及び (Y-4) からなる群から選ばれ、かつ Ar_1 、 Ar_2 が以下の群 {Ar} から選ばれることを特徴とする前記 (1) 項に記載の絶縁膜形成材料。

【0014】

【化 8】



[Ar]

【0015】

(4) 前記(1)乃至(3)項記載の絶縁膜形成用材料を用いて得られる絶縁膜

。

【0016】

本発明の絶縁膜形成用材料は、上記の通り、式(I)で表される特定の構造を

有するポリアリーレンエーテルを含有することを大きな特徴とするものである。すなわち、本発明の上記式(I)の $Y_1 \sim Y_2$ 、 $Ar_1 \sim Ar_2$ が特定の有機基を含有することにより、優れた低誘電率化が達成される。特に、 $Y_1 \sim Y_2$ として水酸基等の極性基を含有していないため、化学安定性が向上し、誘電率の経時上昇が抑制されることが見出された。また、フッ素原子を含まないため、隣接層や基材との密着性（接着力）の低下がなく、また界面剥離の原因となるバリアメタルに用いられる金属との反応がないという点で優れていることも判った。

【0017】

本発明のポリアリーレンエーテルをベースポリマーとして含有する形成材料を、浸漬またはスピンコート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布すると、例えば、微細パターン間の溝を十分に埋めることができ、加熱により、有機溶剤の除去と架橋反応を行なうと、巨大高分子の膜を形成することができる。得られる膜は、耐熱性が良好で、低誘電率性に優れる厚膜の絶縁体を形成することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に用いられる樹脂について詳述する。

上記一般式(I)で表される構造を有する樹脂は、上記の通り、 Y_1 、 Y_2 として、及び Ar_1 、 Ar_2 として特定の有機基を有するポリアリーレンエーテルである。本発明の一般式(I)で表される構造を有する樹脂の好ましい重量平均分子量で1,000～10,000,000であり、この範囲内で、分子量の高低にかかわらず本発明のポリアリーレンエーテルを絶縁膜形成用材料に用いることができる。

【0019】

本発明の絶縁膜形成材料は、一般式(I)で表わされる構造を有する樹脂(A)を含有する。

【0020】

一般式(I)についてのべる。

一般式(I)中、 Y_1 、 Y_2 、 Ar_1 、 Ar_2 は、同一でも異なってもよく、それ

ぞれ、芳香環を含有する2価の有機基あるいは珪素原子を含む2価の有機基であって、 Y_1 、 Y_2 の少なくとも1つが以下の群から選ばれる。 m 、 n は繰り返し単位のモル百分率をあらわし、 $m=0\sim100$ 、 $m+n=100$ である。

また、式 (Y-1) 及び (Y-2) 中、 $Ra1_1\sim Ra1_4$ は、芳香環を含まない1価の炭化水素基を表し、 $Rar_1\sim Rar_2$ は芳香環を含む1価の炭化水素基を表す。 $Ra1_1\sim Ra1_4$ 、 $Rar_1\sim Rar_2$ は、互いに結合して環を形成してもよい。 p 、 q 、 r 、 s 、 p' 、 q' は0又は1～3の整数を表す。

また、式 (Y-3) 及び (Y-4) 中、 $Ra1_1\sim Ra1_2$ は、芳香環を含まない1価の炭化水素基を表し、 $Rar_1\sim Rar_2$ は芳香環を含む1価の炭化水素基を表す。 $Ra1_1\sim Ra1_2$ 、 $Rar_1\sim Rar_2$ は互いに結合して環を形成してもよい。 t 、 u は1～4の整数を表し、 v 、 w は0～4の整数を表す。

【0021】

1価の芳香環を含まない炭化水素基とは以下の (a-1) ～ (a-4) である。これらは炭素数が20以下であることが好ましい。

(a-1) 1価の直鎖、分岐又は環状の飽和炭化水素基 (アルキル基)、

(a-2) エチレン性炭素-炭素二重結合を有する1価の直鎖、分岐又は環状の炭化水素基、

(a-3) 炭素-炭素三重結合を有する1価の直鎖、分岐又は環状の炭化水素基、

(a-4) エチレン性炭素-炭素二重結合と炭素-炭素三重結合を共に有する1価の直鎖、分岐又は環状の炭化水素基。

【0022】

(a-1) ～ (a-4) としては以下が挙げられる。

(a-1) メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 t -ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等の直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、1-アダマンチル基など架橋環式炭化水素基 (脂環式基)、スピロビシクロヘキシル基などスピロ炭化水

素基、好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基である。

(a-2) ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、2-メチルプロペン-1-イル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、2-メチルブテン-1-イル基、などの直鎖、分岐又は環状のアルケニル基、5-ノルボルネン-2-イル基など二重結合を有する環式テルペン系炭化水素基、好ましくは、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基である。

(a-3) エチニル基、プロパルギル基などのアルキニル基、1,4-ヘキサジエニル基などのアルカンジエニル基、二重結合を3つ有するアルカントリエニル基、三重結合を2つ有するアルカンジイニル基、三重結合を3つ有するアルカントリイニル基、好ましくは、エチニル基、プロパルギル基である。

(a-4) 二重結合と三重結合を併せ持つ、5-エチニル-1,3,6-ヘプタトリエニル基などのエンイニル基などの基。

【0023】

1価の芳香環を含む炭化水素基とは、(b-1)～(b-4)である。

(b-1) 上記(a-1)～(a-4)の基の水素原子の1～10個を1価の芳香族炭化水素基で置換した基、

(b-2) 上記(a-1)～(a-4)、(b-1)の基のメチレン基の1～10個を2価の芳香族炭化水素基で置き換えた基、

(b-3) 上記(a-1)～(a-4)、(b-1)～(b-2)の基のメチン基の1～10個を3価の芳香族炭化水素基で置き換えた基、

(b-4) 上記(a-1)～(a-4)、(b-1)～(b-3)の基の4級炭素の1～10個を4価の芳香族炭化水素で置き換えた基。

この場合、置き換える個数は1～8個が好ましく、さらに好ましくは1～4個である。

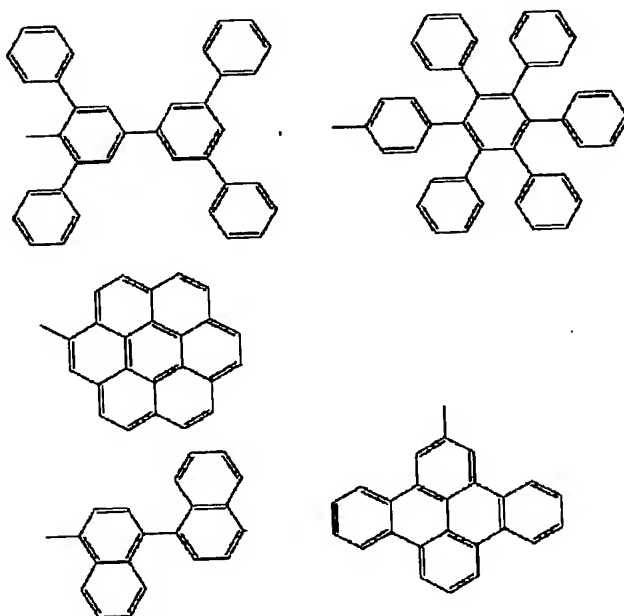
【0024】

また(b-1)～(b-4)の置換する芳香族炭化水素基としては、以下が挙げられる。

(b-1) の置換する芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナントリル基、ピレニル基などや以下に示す 1 価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0025】

【化9】



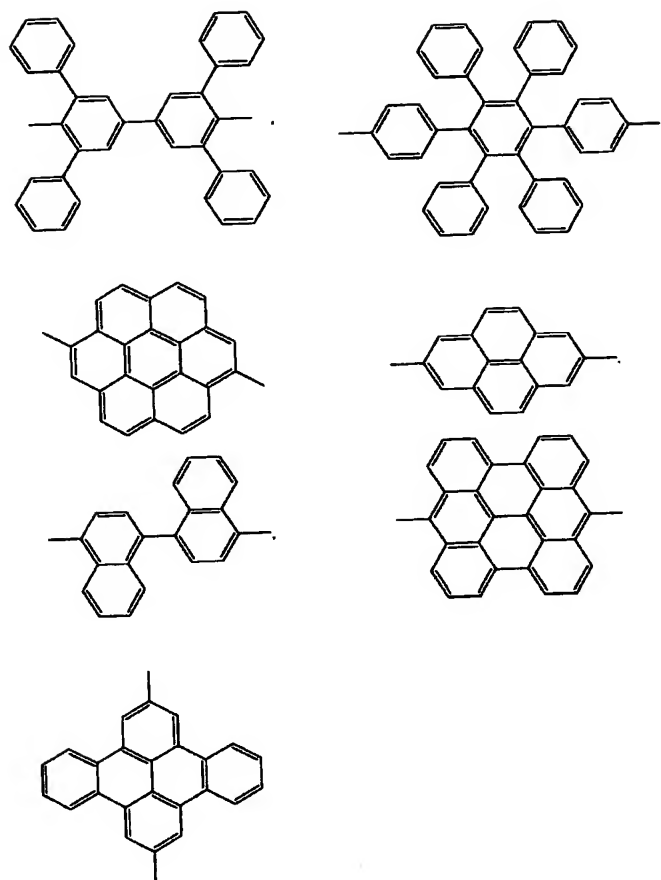
【0026】

好ましくは、フェニル基、ナフチル基である。

(b-2) の置換する芳香族炭化水素基としては、1,4-フェニレン基、2,7-フェナントレン基、4,4'-ビス(フェニル)基などのアリーレン基や以下に示す 2 価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0027】

【化10】



【0028】

好ましくは、フェニレン基、ナフチレン基である。

(b-3) の置換する芳香族炭化水素基としては、1, 3, 5-ベンゼントリイル基、1, 2, 6-ナフタレントリイル基などの3価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

好ましくは、1, 3, 5-ベンゼントリイル基である。

(b-4) の置換する芳香族炭化水素基としては、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトライル基、1, 4, 5, 8-アントラセンテトライル基など4価の芳香族炭化水素基好ましくは、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトライル基が挙げられる。

【0029】

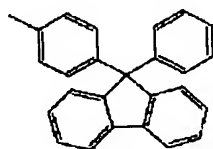
次に(b-1)～(b-4)の好ましい例を挙げる。

【0030】

環状炭化水素を含有する(a-1)の炭素を1価の芳香族炭化水素基1個と2価の芳香族炭化水素基3個で置換した(b-2)の例としては以下が挙げられる。

【0031】

【化11】

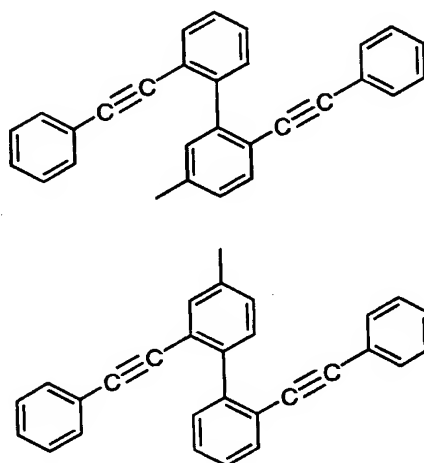


【0032】

三重結合を有する(a-3)の炭素を一価の芳香族炭化水素基2個、2価の芳香族炭化水素基1個及び3価の芳香族炭化水素基1個で置換した(b-3)の例としては以下が挙げられる。これらは反応して別の炭化水素基になりうる基でもあり、好ましい。

【0033】

【化12】



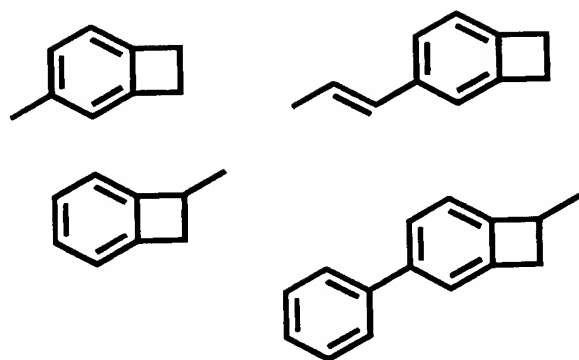
【0034】

また、(b-2)あるいは(b-3)のうち、シクロプロパン構造のメチレンあるいはメチンを2価あるいは3価のベンゼン環で置換した構造として、ベンゾシクロブテン構造が挙げられる。これは炭化水素基であって反応して別の炭化水

素基になる構造でもあり、好ましい例である。さらに具体的には以下の例が挙げられる。

【0035】

【化13】

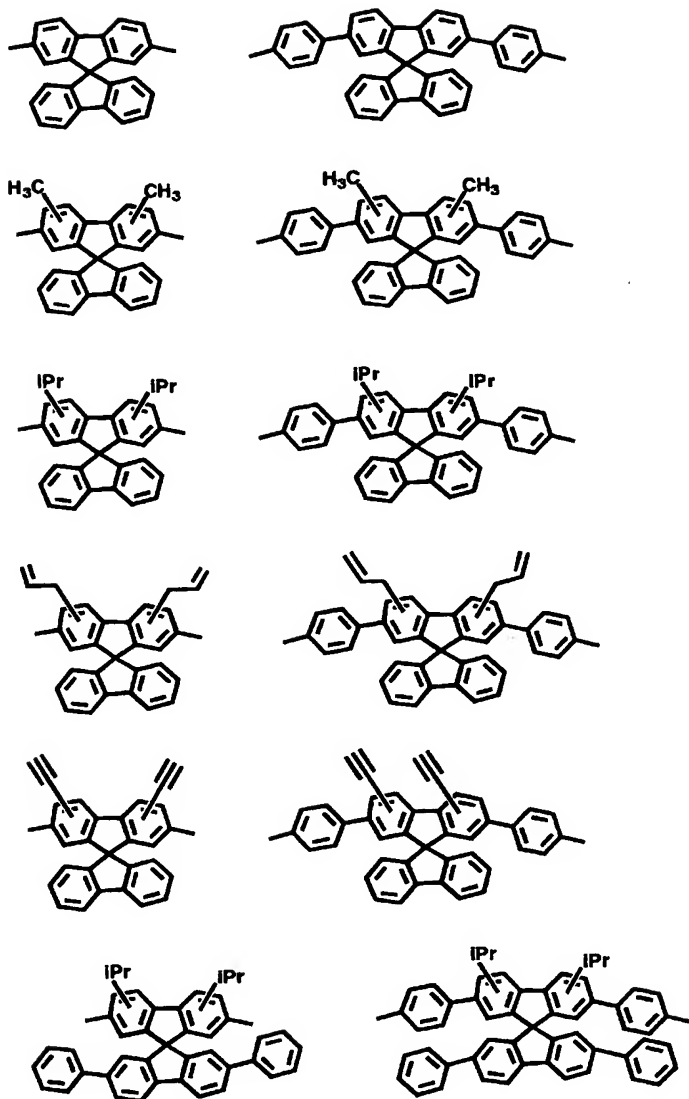


【0036】

(Y-1) 及び (Y-2) の好ましい例を挙げるが、以下に限定されるものではない。

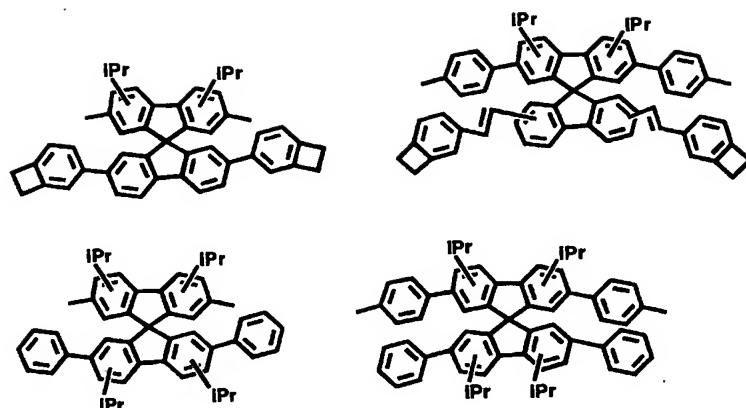
【0037】

【化 14】



【0038】

【化15】

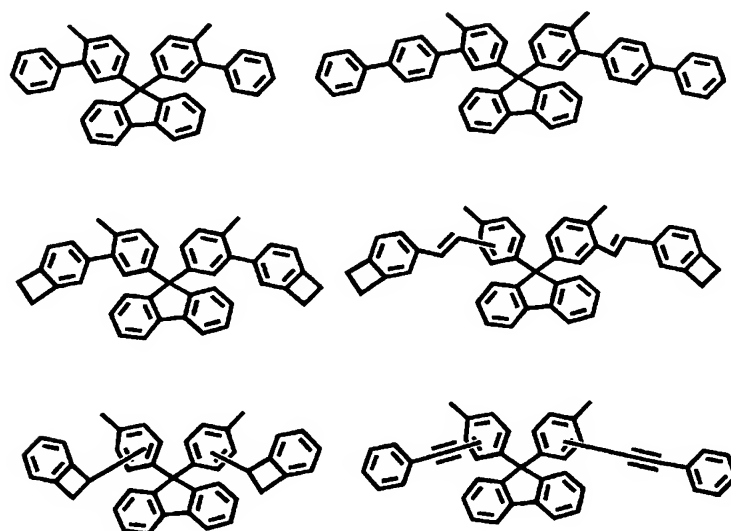


【0039】

(Y-3) 及び (Y-4) の好ましい例について挙げるが、これらに限定されるわけではない。

【0040】

【化16】



【0041】

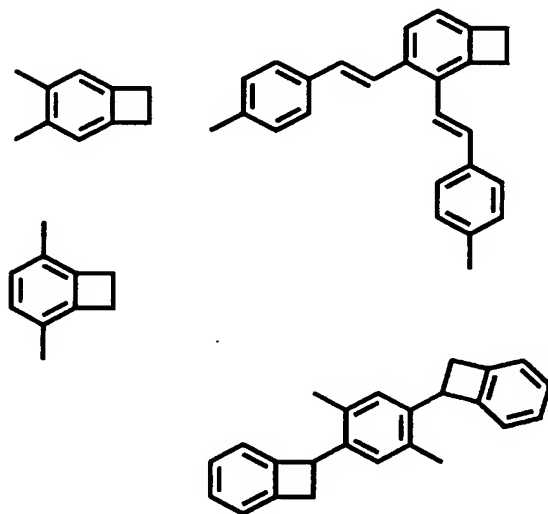
価の基、芳香環とカルボニル基を有する 2 価の基など挙げられる。

【0045】

反応して他の炭化水素基になる 2 価の炭化水素基としてはベンゾシクロブテン構造を有するものが挙げられ、さらに具体的には、以下が挙げられる。

【0046】

【化18】



【0047】

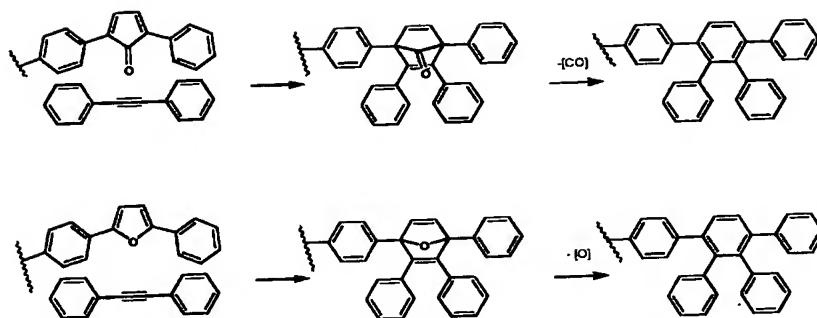
ディールス-アルダー反応と引き続く脱離反応により炭化水素基になり得る基とは、以下の (c) である。

(c) ヘテロ原子を有する共役ジエンあるいは共役した 2 つの芳香族性の弱い二重結合を有す基であり、置換アルケン、置換アルキンなどのジエノフィル（親ジエン体）と協奏的 [4 + 2] 付加を行い、その後ヘテロ原子を含む架橋部位が脱離して、ベンゼン環などの炭化水素基となる部位を有するものである。

(c) の反応形式の例を示す。

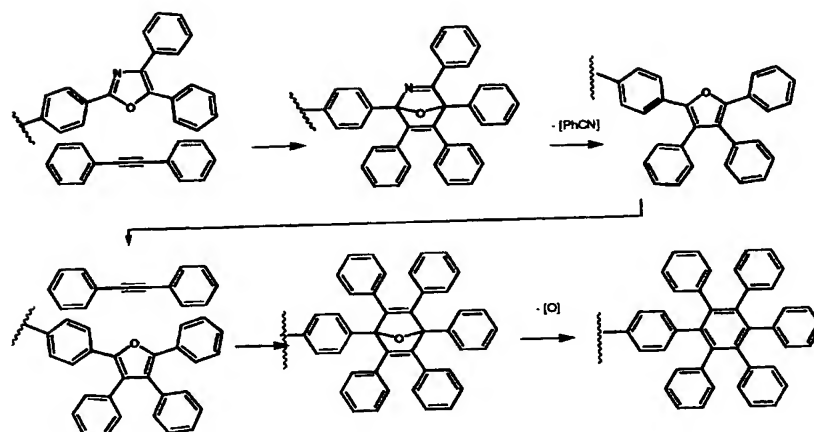
【0048】

【化19】



【0049】

【化20】



【0050】

2価の基である(c)としては、以下が挙げられる。

(c-1) 上記(b-1)～(b-4)の芳香環の1個～3個を、同じ価数のシクロペンタジエノン構造もしくは芳香族炭化水素基で置換されたシクロペンタジエノン構造で置き換え、さらに水素の1つを単結合に置き換えた基、

(c-2) 上記(b-1)～(b-4)芳香環の1個～3個を、同じ価数のフラン構造もしくは芳香族炭化水素基で置換されたフラン構造で置き換え、さらに水素の1つを単結合に置き換えた基、

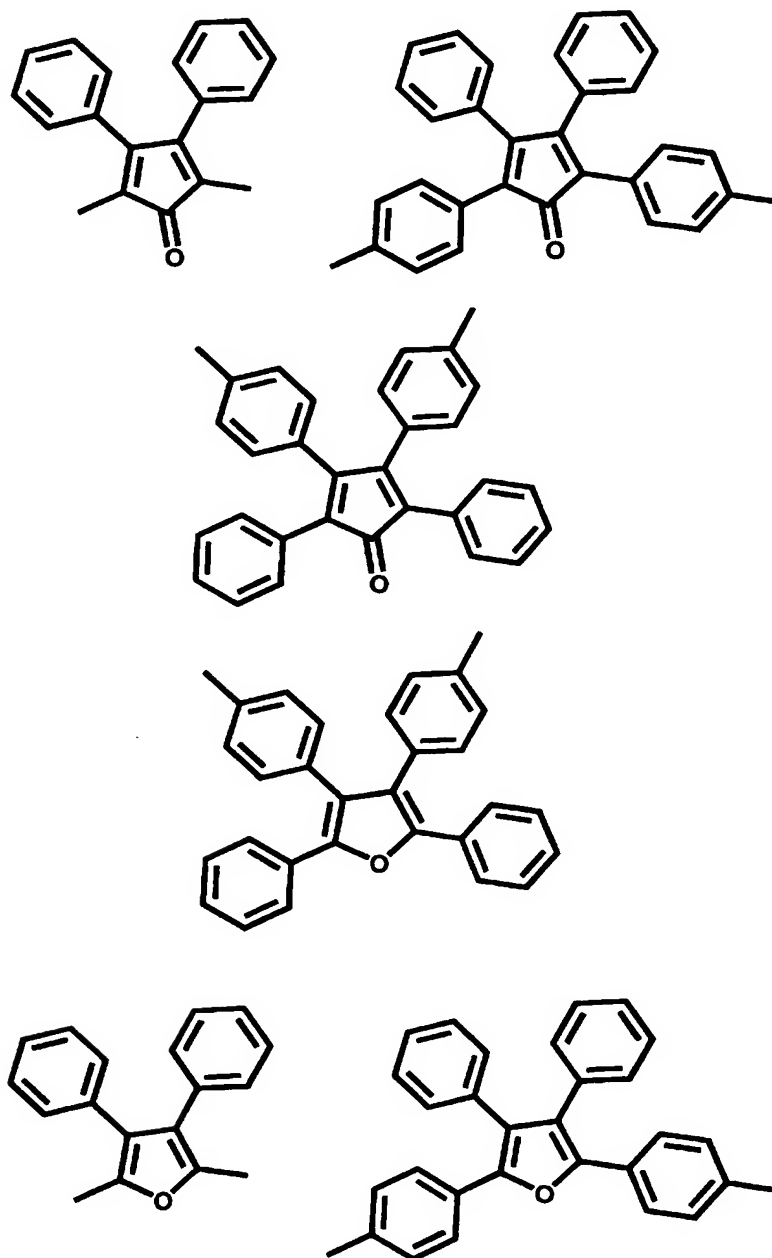
(c-3) 上記(b-1)～(b-4)の芳香環の1個～3個を、同じ価数の

オキサゾール構造もしくは、芳香族炭化水素基で置換されたオキサゾール構造で置き換え、さらに水素の1つを単結合に置き換えた基。

(c-1) ~ (c-3) のさらに具体的な例としては以下が挙げられる。

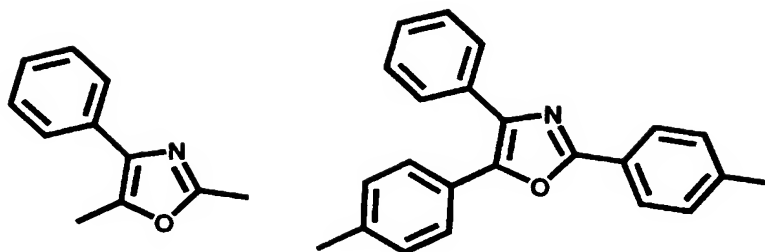
【0051】

【化21】



【0052】

【化 22】



【0053】

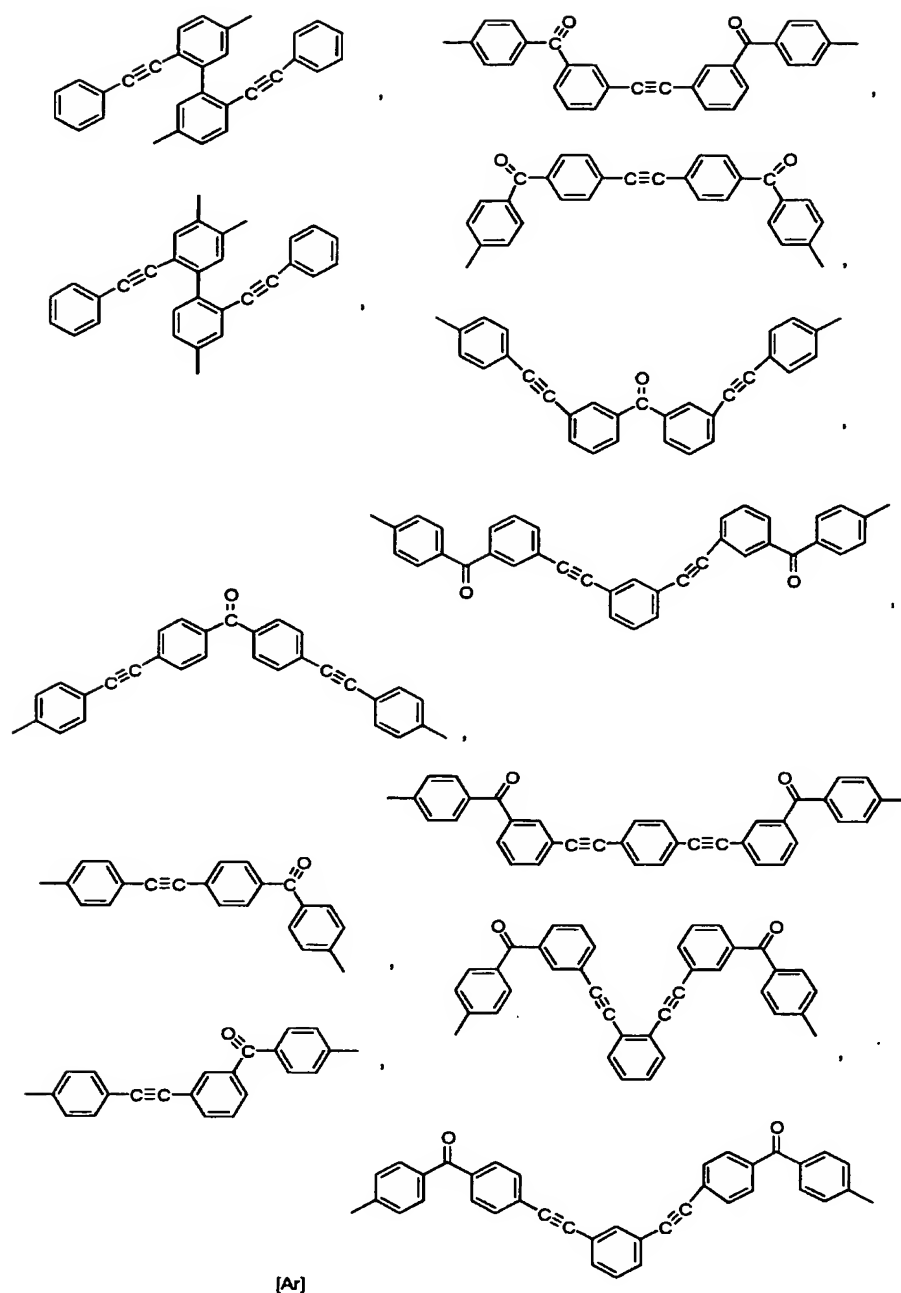
芳香環とカルボニル基を有する基とは、ベンゾフェノン構造のように分子内にカルボニル基と芳香環を併せ持つ基である。

ベンゼン環とカルボニル基を併せ持つもの、ナフタレン環とカルボニル基を併せ持つものなどが好ましい。

2 価の基のさらに具体的な例を挙げる。Y₁、Y₂が (Y-3) 及び (Y-4) から選ばれる場合、Ar₁、Ar₂としては以下の群 {Ar} が好ましい。

【0054】

【化 23】



[Ar]

【0055】

珪素を含む有機基とは、炭化水素基、ディールスーアルダー反応と引き続く原子の脱離により炭化水素基になる基及び芳香環とカルボニル基を有する基などの炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基であり、上記にあげられた好ましい例の基において水素を1個～8個珪素原子に置き換えたものである。好ましくは、

置き換えは1～4個である。これらは炭素原子を少なくとも1個含むものである。

【0056】

さらに、一般式 (I) において、 Y_1 、 Y_2 が (Y-1) 及び (Y-2) から選ばれるとき、一般式 (I) が、下記の(i)～(iii)のうちの少なくとも1つの条件を満たすものがより好ましい。

(i)炭素-炭素三重結合を少なくとも1つ有する。

(ii)芳香族基と共役した炭素-炭素二重結合を少なくとも1つ有する。

(iii)炭素数10以上の芳香環を少なくとも1つ有する。

条件 (i) としては、繰り返し単位1個あたりに1～8個の三重結合を有することが好ましく、より好ましくは、1～4個である。条件 (ii) としては、繰り返し単位1個あたりに1～16個の芳香族基と共役した炭素-炭素二重結合あるいは、芳香族基と共役した炭素-窒素二重結合を有することが好ましい。より好ましくは、1～4個である。条件 (iii) としては、繰り返し単位1個あたりに1～8個の炭素数10以上の芳香環を有することが好ましい。より好ましくは、1～2個である。

これらの条件の中では、さらに(i)及び/または(ii)が好ましい。

【0057】

式 (I) において、 m 、 n は繰り返し単位のもル百分率をあらわし、 $m=0\sim100$ 、 $m+n=100$ である。 $n=50\sim100$ が好ましい。

【0058】

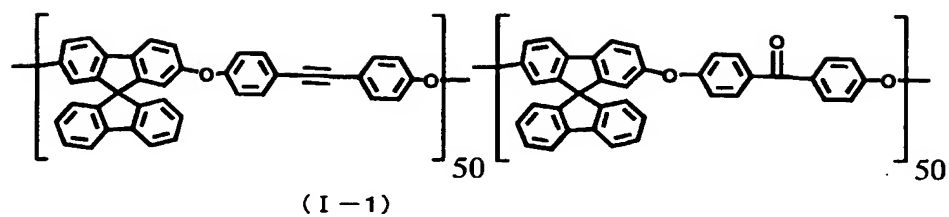
また、本発明に用いられる (A) 成分の樹脂は、単独で用いてもよいし、2種類以上混合して用いてもよい。(A) 成分の樹脂の使用量は、絶縁膜形成材料の全重量(溶媒を除く)を基準として40～100重量%、好ましくは60～100重量%である。

【0059】

本発明に用いられる (A) 成分の樹脂が有する一般式 (I) で表わされる構造の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。ここに示す具体的構造は、後述の合成法と同様の方法及びさらに官能基変換により合成することができる。

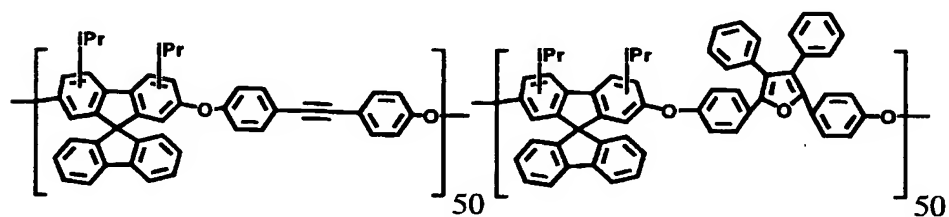
【0060】

【化24】



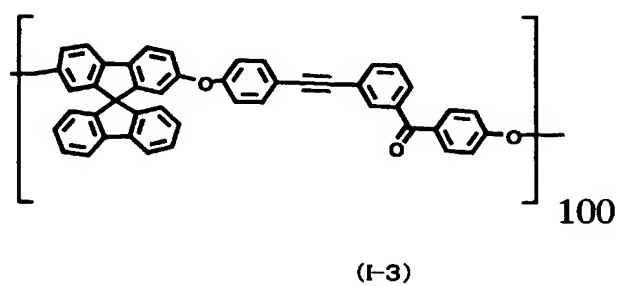
【0061】

【化25】



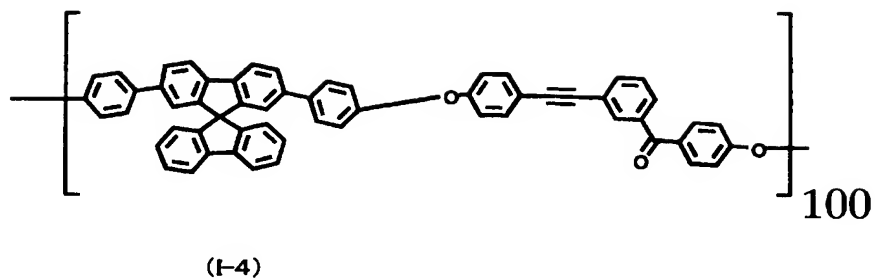
【0062】

【化26】



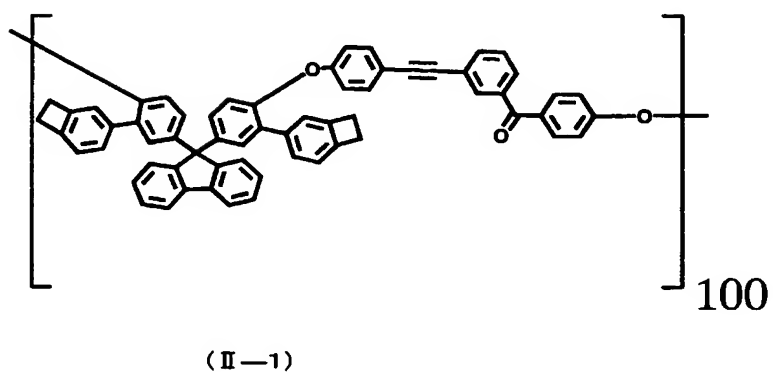
【0063】

【化 27】



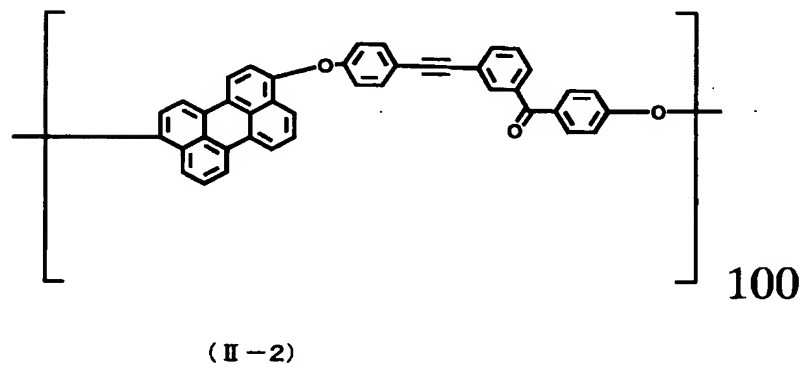
【0064】

【化 28】



【0065】

【化 29】

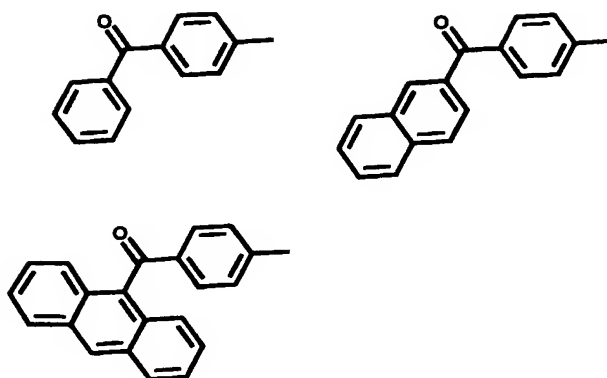


【0066】

上記式中、ポリマー末端は、水素または以下の構造である。

【0067】

【化30】



【0068】

本発明においては、(A)成分の樹脂以外の樹脂を併用することができる。併用し得る樹脂としては、籠型ポリシルセスキオキサン樹脂、ラダー型ポリシルセスキオキサン樹脂、アルコキシシラン材料の加水分解物及び／又は縮合物、炭化水素系ポリマーなどが挙げられる。

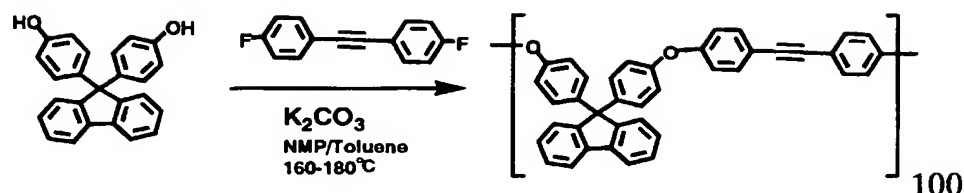
【0069】

本発明の一般式(I)で表される樹脂は、所望の目的物に応じて、ジフェノール体と芳香族ビスフルオロ体塩基触媒で縮合して得ることができる。例えば、Macromolecules, 1993, 26, 1777-1778 (1993)に記載の方法により合成することができる。その他、公知のカップリング反応等(ウィティッヒ反応、ディールス-アルダー反応、マクマリーカップリング、ヘック反応、スティールカップリング、鈴木カップリング、カストロアセチレンカップリング、根岸法アセチレンカップリング、菌頭アセチレンカップリングなど)を好ましく用いることができる。

例えば以下のようにして合成できる。

【0070】

【化 3 1】



【0071】

また、ポリマー構造を形成後、その置換基を所望の官能基に置換して製造することもできる。置換させる反応としては、公知のカップリング反応などを好ましく用いることができる。

【0072】

〔その他の添加剤〕

本発明の絶縁膜形成用材料には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマーなどの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30m μ 、好ましくは10～20m μ 、固形分濃度が10～40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業（株）製のメタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業（株）製のオスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業（株）製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル（株）製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、（メタ）アクリレート化合物、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができる。

【0073】

〔一般式（I）の構造の樹脂を用いた形成材料の調製方法〕

本発明の膜形成材料は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。本発明の膜形成用形成材料を調製するに際しては、上記のように、溶媒中に、上記本発明の一般式 (I) の構造を有する樹脂、および必要により他の成分を混合すればよく、特に限定されない。

【0074】

ここで使用する溶媒としては以下が好適である。エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、ジメチルイミダゾリジノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、イソプロパノール、エチレンカーボネート、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0075】

上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレンカーボネート、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メ

チルピロリドン、N，N－ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトン、キシレン、メシチレン、ジイソプロピルベンゼンを挙げることができる。

【0076】

このようにして得られる本発明の形成材料の全固形分濃度は、好ましくは、2～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。形成材料の全固形分濃度が2～30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。また、式（I）で表される構造を有する樹脂の重量平均分子量は、通常1,000～10,000、好ましくは1,000～10,000程度である。さらに好ましくは、2,000～20,000程度である。

【0077】

このようにして得られる本発明の絶縁膜形成用材料を、シリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0078】

この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5μm程度、2回塗りで厚さ0.1～3μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80～600℃程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーンネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

【0079】

より具体的には、本発明の絶縁膜形成材料を、例えばスピコート法により、基板（通常は金属配線を有する基板）上に塗布し、300℃以下の温度で第一の熱処理を行うことにより溶媒を乾燥させると共に一部を架橋させ、次いで300℃より高く450℃以下の温度で第二の熱処理（アニール）を行うことにより低誘電率の絶縁膜を形成できる。第一の熱処理を300℃以下とするのは、架橋が

過度に進行しないようにして架橋の度合いを調節しやすくするためであり、第二の熱処理を 3 0 0 ℃より高く 4 5 0 以下の温度とするのは、この温度範囲がアニールにとって一般に都合がよいからである。

第一の熱処理は、大気中でも行うことができる。また、形成した絶縁膜の誘電率を調節するために架橋の度合いを調整してもよく、この架橋度合いの調整は熱処理温度と時間を調整することで行うことができる。

【0080】

このようにして得られる層間絶縁膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

【0081】

【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ質量部および質量%であることを示している。また、実施例中における膜形成用形成材料の評価は、次のようにして測定したものである。

【0082】

〔重量平均分子量 (M_w) 〕

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。

<試料> 試料 0. 0 1 g を、2 c c の溶媒に溶解し、ろ過して調製した。

<標準ポリスチレン> 東ソー社製の標準ポリスチレン TSK スタンドードを使用した。

<装置> 東ソー社製の高速ゲル浸透クロマトグラム (HLC-8220GPC)

<カラム> 東ソー社製の TSK-gel (GMX)

<測定温度> 4 0 ℃ 流速：1 c c / 分

【0083】

〔面内均一性〕

形成材料を、6 インチシリコンウエハ上に、スピncerコーターを用いて、回転数 1,500~2,500 rpm、20 秒の条件で以て塗布した。その後、80℃の温度に保持したホットプレートを用いて、形成材料を塗布したシリコンウエハを5 分間加熱し、有機溶媒を飛散させた。次いで、200℃の温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成材料を塗布したシリコンウエハを5 分間加熱し、シリコンウエハ上に塗膜を形成させた。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計（大日本スクリーン社製、ラムダエース）を用いて塗膜面内で50 点測定した。得られた膜厚の3 σ を計算し、下記基準で評価した。

○；塗膜の3 σ が80 nm未満

×；塗膜の3 σ が80 nm以上

【0084】

〔耐クラック性〕

6 インチシリコンウエハ上に、スピncerコート法を用いて形成材料試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5 分間、200℃で5 分間基板を乾燥し、さらに450℃の窒素雰囲気気のオープン中で60 分基板を焼成した。得られた塗膜の外観をピーク社製ポケットマイクロルーペ（50倍）で観察し、下記基準で評価した。また、PCT(JDEC JESD 22-A102-B 条件: 121℃ 100 %RH 15 p s i g)を96 h 行い、同様な基準で評価した。

○；塗膜表面にクラックが認められない。

×；塗膜表面にクラックが認められる。

【0085】

〔誘電率〕

6 インチシリコンウエハ上に、スピncerコート法を用いて形成材料試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5 分間、200℃で5 分間基板を乾燥し、さらに450℃の窒素雰囲気気のオープン中で60 分基板を焼成した。得られた基板の上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製した。誘電率は、横川・ヒューレットパカード（株）製のHP16451B 電極およびHP4284A プレシジョンLCRメーターもしくはソーラトロン社製システム1296/1260を

用いて、10 kHzにおける容量値から算出した。また、PCT(JDECJESD 22-A102-B条件: 121℃ 100%RH 15psig)を96h行い、その後測定及び算出を行った。

【0086】

合成例 1

<樹脂 (I-3) の合成>

米国特許 6303733 B1号の実施例 B1において、ビスフェノール体を以下の化合物に変更した以外は、上記実施例 B1と同様に実施して、樹脂 (I-3) を得た (M_w 9,000)。

【0087】

【化 32】



【0088】

同様にして表 1 に示す他の樹脂もビスフェノール体をそれぞれの置換基対応化合物に代えて合成した。 M_w はいずれも 8,000~11,000 の間の値であった。

【0089】

実施例 1

合成例 1 で得られた試料 (樹脂 I-1) 5 g をジイソプロピルベンゼン/シクロヘキサノン/プロピレングリコールモノメチルエーテル混合溶媒 45 g に溶解した溶液を 0.2 μ m 孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い、スピンコート法でシリコンウエハ上に塗布し、焼成を行った。得られた塗膜の塗膜の膜厚は 500 nm であり、 3σ は 30 nm と良好であった。塗膜の膜厚を変えてクラックの発生しない最大膜厚を評価したところ、約 1,000 nm と優れたクラック耐性を示した。また、塗膜の誘電率を評価したところ、2.69 と非常に低い誘電

率を示した。

【0090】

実施例 2～9

試料（樹脂 I-1）の替わりに表 1 の組成の材料を調製し、実施例 1 と同様に塗膜を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0091】

【表 1】

表 1

実施例	樹脂	樹脂	その他の化合物
1	I-1 (10wt%)		
2	I-1 (5wt%)	I-2 (5wt%)	
3	I-3 (10wt%)		
4	I-4 (10wt%)		
5	II-1 (10wt%)		
6	II-2 (10wt%)		
7	I-1 (8wt%)		ジフェニルアセチレン (2wt%)
8	I-1 (4wt%)	I-2 (5wt%)	ジフェニルアセチレン (1wt%)
9	II-1 (8wt%)		ジフェニルアセチレン (2wt%)

【0092】

【表 2】

実施例	面内均一性	耐クラック性	耐クラック性 PCT後	誘電率	誘電率 PCT後
1	○	○	○	2.69	2.69
2	○	○	○	2.68	2.68
3	○	○	○	2.71	2.71
4	○	○	○	2.67	2.67
5	○	○	○	2.68	2.68
6	○	○	○	2.66	2.66
7	○	○	○	2.67	2.67
8	○	○	○	2.66	2.66
9	○	○	○	2.65	2.65

【0093】

比較例として米国特許 6303733 B1 号の実施例 B1、および特開 2003-41184 号の実施例 9 と同様に作成した絶縁膜を、本実施例 1 の絶縁膜と同様にして評価したところ、それぞれ、誘電率 2.76、2.80 であった。

【0094】

【発明の効果】

本発明によれば、特定の構造を有するポリアリーレンエーテルを含有させるこ

とにより、塗布膜における厚さの均一性、クラック耐性、誘電率特性などのバランスに優れた膜形成用形成材料（層間絶縁膜用材料）を提供することができる。

【書類名】 要約書

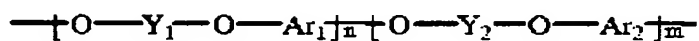
【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜として、適当な均一な厚さを有する塗膜が形成可能な、しかも耐熱性に優れ、更に誘電率特性に優れた膜形成用形成材料を提供する。

【解決手段】

下記一般式 (I) の構造を有する樹脂 (A) を含有することを特徴とする絶縁膜形成用材料。

【化 1】



(I)

一般式 (I) 中、Y₁、Y₂、Ar₁、Ar₂は、同一でも異なってもよく、それぞれ、芳香環を含有する 2 価の有機基あるいは珪素原子を含む有機基であって、Y₁、Y₂の少なくとも 1 つが特定構造の 2 価芳香族多環基である。m、n は繰り返し単位のモル百分率をあらわし、m = 0 ~ 100、m + n = 100 である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 1 2 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社